

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336
(c) 2003 Thomson Derwent

3/5/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004302081

WPI Acc No: 1985-128959/198522

XRAM Acc No: C85-056100

Polyester contg. acryloyl gps. - prepd. in two stage condensn. as
radiation hardening binder in aq. emulsions

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: KRAMER W; MEIXNER J; MULLER M; TRAENCKNER H J

Number of Countries: 013 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3340589	A	19850523	DE 3340589	A	19831110	198522 B
EP 144703	A	19850619	EP 84113002	A	19841029	198525
JP 60112822	A	19850619	JP 84232532	A	19841106	198531
ES 8507580	A	19851216				198611
US 4585828	A	19860429	US 84665566	A	19841029	198620
EP 144703	B	19870603				198722
DE 3464057	G	19870709				198728

Priority Applications (No Type Date): DE 3340589 A 19831110

Cited Patents: DE 3106570; FR 2343761; GB 2025996

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

DE 3340589	A	19		
------------	---	----	--	--

EP 144703	A	G		
-----------	---	---	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB

EP 144703	B	G		
-----------	---	---	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Abstract (Basic): DE 3340589 A

A polyester with acid number 1-50 mg KOH/g, and contg. acryloyl gps., comprises co-condensed units from (A) 1 mol of a dicarboxylic acid anhydride, (B) 0.02-0.08 mols of a satd. polyether diol with Mn 100-2000, (C) 0.48-0.42 mols. of a satd. diol, (D) 1 mol. of a satd. oxyalkylated triol with degree of oxyalkylation 2-6, and 1-2 mols. acrylic acid. In a 1st stage, A, B and C are heated at 75-130 deg.C., in a water-insol. solvent, for 3-8 h under N2, followed by addn. of D and E, separately or as a mixt., and heating at 75-130 deg.C., in presence of an acid catalyst and an inhibitor, under azeotropic conditions, until no more water separates and the remaining solvent has been distilled off. Opt., A and B may be reacted in the 1st stage, with addn. of C, D and E in the 2nd stage.

USE/ADVANTAGE - Used as radiation-hardening binder in aq. emulsions is claimed. The emulsions can be used to coat wood or similar materials, e.g. veneers. Use of external emulsifiers and/or solvents, and of reactive, radiation-hardening diluents, is avoided. Lacquer films harden rapidly, and have good water resistance and mechanical properties, e.g. hardness.

Title Terms: POLYESTER; CONTAIN; ACRYLYL; GROUP; PREPARATION; TWO; STAGE;
CONDENSATION; RADIATE; HARDEN; BIND; AQUEOUS; EMULSION

Derwent Class: A23; A82; G02

International Patent Class (Additional): C08F-002/50; C08G-063/52;
C08L-067/06

File Segment: CPI

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 84113002,4

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 G 63/46**
C 08 G 63/66, C 08 G 63/20

(22) Anmeldetag: 29.10.84

(30) Priorität: 10.11.83 DE 3340589

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 19.06.85 Patentblatt 85/25

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG
 Konzernverwaltung RP Patentabteilung
 D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Meixner, Jürgen, Dr.
 Bethelstrasse 18
 D-4150 Krefeld 1(DE)

(72) Erfinder: Traenckner, Hans-Joachim, Dr.
 Amselweg 2
 D-3032 Fallingb. (DE)

(72) Erfinder: Kremer, Wolfgang
 Lilienweg 6
 D-4173 Kerken 2(DE)

(72) Erfinder: Müller, Manfred
 Friedrich-Gelsam-Strasse 34
 D-5140 Erkelenz(DE)

(54) Acryloylgruppen enthaltende, emulgierbare, strahlenhärtbare Polyester, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft Acryloylgruppen enthaltende Polyester mit Säurezahlen SZ von 1-50 mg KOH/g Substanz aus kokondensierten Einheiten von

(A) 1,0 Mol mindestens eines Dicarbonsäureanhydrids,

(B) 0,02 - 0,08 Mol, mindestens eines gesättigten, zweiwertigen Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht M_n von etwa 100 bis 2000,

(C) 0,48 - 0,42 Mol, mindestens eines zweiwertigen, gesättigten Alkohols,

(D) 1,0 Mol mindestens eines dreiwertigen, gesättigten, oxalkylierten Alkohols mit einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 und

(E) 1,0 - 2,0 Mol Acrylsäure,

ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als strahlenhärtbare Bindemittel in wässriger Emulsion, vorzugsweise zu Beschichtung von Holz und holzähnlichen Stoffen, wobei auf die Mitverwendung üblicher externer oberflächenaktiver Mittel und reaktiver, strahlenhärtbarer Verdünnungsmittel verzichtet werden kann.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP

Patentabteilung

Fr/AB

Acryloylgruppen enthaltende, emulgierbare, strahlenhär-
bare Polyester, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Acryloylgruppen enthaltende, emul-
gierbare, strahlenhärzbare Polyester, ein Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Vorzugsweise wer-
den die wäßrigen Emulsionen dieser Polyester zur Be-
schichtung von Holz und holzähnlichen Stoffen eingesetzt.
Es kann dabei auf die Mitverwendung üblicher, externer
oberflächenaktiver Mittel und reaktiver, strahlenhär-
barer Verdünnungsmittel verzichtet werden.

Acryloylgruppen enthaltende Polyester, die lösungsmittel-
frei durch Strahlen gehärtet werden können, sind schon
seit einiger Zeit bekannt. Die gewünschten Verarbeitungs-
viskositäten solcher Bindemittelsysteme werden durch Zu-
satz von copolymerisierbaren Reaktivverdünnern erreicht.
Durch den Zusatz dieser niederviskosen Substanzen wird
jedoch die Aushärtungsgeschwindigkeit des Bindemittels
herabgesetzt. Ferner sind diese reaktiven Verdünnungs-
mittel physiologisch nicht unbedenklich.

Diese Nachteile lassen sich durch Verwendung wäßriger Bindemittlemulsionen vermeiden.

Es sind bereits eine Vielzahl wäßriger Emulsionen auf Basis Acryloylgruppen tragender Polyester bekannt. So sind durch die US-PS 4 033 920 anionisch wäßrige Emulsionen mit selbstemulgierenden Bindemitteln bekannt. Die Selbstemulgierbarkeit der Bindemittel wird durch Neutralisation von freien Carboxylgruppen mit Basen wie Alkalilauge oder Aminen erreicht. Solche Emulsionen haben den Nachteil, daß die verwendeten Neutralisierungsmittel die Verseifung der Estergruppen im Bindemittel beschleunigen. Weiter verbleiben diese Neutralisierungsmittel mindestens teilweise im Lackfilm, wodurch dessen Wasserfestigkeit abnimmt. Sofern Amine als Neutralisierungsmittel verwendet werden, können diese eine Vergilbung des Lackfilms bewirken. Von Nachteil ist auch die verdickende Wirkung, die solche ionischen Gruppen enthaltende Bindemittel im Wasser verursachen.

In der DE-OS 2 853 921 (= US-PS 4 287 039) sind strahlenhärtbare, wäßrige Bindemittlemulsionen beschrieben, die aus Wasser, mindestens einem polymerisierbarem C-C-Doppelbindungen enthaltendem Präpolymeren, einem externen Dispergierhilfsmittel und einem Photoinitiator bestehen. Die Herstellung der Dispersion erfolgt dadurch, daß das in einem inerten, organischen Lösungsmittel gelöste Präpolymer mit Hilfe von Dispergiermitteln wie Polyvinylpyrrolidon und/oder Vinylpyrrolidon-Vinylester-Copolymere in Wasser dispergiert wird. Anschließend wird

das organische Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Nachteilig an diesem Prozeß ist der zum Dispergieren benötigte große Aufwand durch das Abdestillieren des Lösungsmittels. Weiterhin werden die verwendeten Dispergatoren nicht in den Lackfilm eingebaut. Infolgedessen wird der Grad der erreichbaren Wasserfestigkeit dieses Lackfilms im allgemeinen herabgesetzt.

Aus der DE-OS 2 804 216 (=US-PS 4 281 068) ist es bekannt, wäßrige Emulsionen von Gemischen ungesättigter Polyester herzustellen. 5-50 Gew.-% des Gemisches der ungesättigten Polyester bestehen aus einem oder mehreren ungesättigten Polyestern, die einkondensierte Polyalkylen-glykole und Allyloxygruppen enthalten. Sie fungieren als einbaubare Emulgatoren. Derartige Emulgatorpolyester sind jedoch zum Emulgieren von Acryloylgruppen enthaltenden Präpolymeren ungeeignet, da sie nach kurzer Zeit eine Gelierung der Mischung bewirken.

In der DE-OS 3 200 907 (= US-PS 4 451 509) werden wäßrige, strahlungshärtbare Emulsionen aus Gemischen von einbaubaren Polyesteremulgatoren und Acryloylgruppen tragenden Präpolymeren beschrieben.

Die Emulgatorpolyester enthalten Alkylenoxy- und Benzyl-oxygruppen, jedoch keine reaktiven Acryloylgruppen und sind daher mit den Acryloylgruppen enthaltenden, strahlungshärtbaren, emulgierbaren Polyestern vorliegender Anmeldung nicht zu vergleichen.

Aus der älteren, gegenüber vorliegender Anmeldung nicht
vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-OS

3 241 264.9 (angemeldet 9.11.1982) sind Polyester-
emulgatoren bekannt, die formal als Kondensationspro-
5 dukte von einem Mol eines Polyethylen- und/oder Poly-
propylenglykolethers (Molekulargewichte \bar{M}_n ca. 300-6000),
2 Mol einer Dicarbonsäure und 2 Mol eines oxalkylierten,
teil(meth)-acryloylierten, gesättigten, 3- bis 6-wertigen,
aliphatischen Alkohols aufgefaßt werden können. Diese
10 Emulgatorpolyester werden zum Emulgieren von strahlungs-
härtbaren, (Meth)-Acryloylgruppen enthaltenden Präpoly-
meren empfohlen.

Dem Fachmann ist es weiterhin bekannt, daß der Ein-
bau von Polyalkylenglykolen in Polyester zu wasser-
15 emulgierbaren bzw. wasserlöslichen Produkten führt.
Es sind jedoch nur solche Polyester gut mit Wasser
verdünnsbar, die einen hohen Gehalt an Polyalkylen-
glykolen besitzen. Dies wiederum führt zu Lackfilmen
mit nicht ausreichender Wasserfestigkeit (siehe Ver-
20 gleichsbeispiel 3).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlen-
härtbare, wasseremulgierbare, von Reaktivverdünnern
freie Acryloylgruppen enthaltende Präpolymere bereitzu-
stellen. Dabei sollte auf die Mitverwendung externer
25 Emulgatoren und/oder Lösungsmitteln als Hilfsmittel
zur Emulgierung verzichtet werden können. Die aus
den Emulsionen erhaltenen Lackfilme sollten mit hoher
Geschwindigkeit durch Strahlen härten, sie sollten eine
gute Wasserfestigkeit und gute mechanische Werte (wie
z.B. Härte) aufweisen.

5 Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß Acryloylgruppen enthaltende Polyester einer bestimmten Zusammensetzung in zwei Stufen hergestellt wurden. In einer ersten Stufe werden Dicarbonsäureanhydride mit Diolen umgesetzt, die z.T. Polyalkylenglykole sind. In einer zweiten Stufe erfolgt dann eine Weiterveresterung mit oxalkylierten, dreiwertigen, gesättigten Alkoholen sowie mit Acrylsäure.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Acryloylgruppen enthaltende Polyester mit Säurezahlen SZ von 1-50 mg KOH/g Substanz aus cokondensierten Einheiten von

- (A) 1,0 Mol mindestens eines Dicarbonsäureanhydrids,
- (B) 0,02-0,08 Mol, mindestens eines gesättigten, zweiwertigen Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht \bar{M}_n von etwa 1000 bis 2000,
- 15 (C) 0,48-0,42 Mol, mindestens eines zweiwertigen, gesättigten Alkohols,
- (D) 1,0 Mol mindestens eines dreiwertigen, gesättigten, oxalkylierten Alkohols mit einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 und
- 20 (E) 1,0-2,0 Mol, vorzugsweise 1,3-2,0 Mol, Acrylsäure.

Als Dicarbonsäureanhydride können beispielsweise eingesetzt werden: Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid,

Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

5 Die gesättigten zweiwertigen Polyetheralkohole sind bevorzugt Polyalkylenglykole mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkylengruppe. Besonders bevorzugt sind Polyethylen- glykole mit Molgewichten \bar{M}_n zwischen 1000 und 2000.

Beispiele für die zweiwertigen gesättigten Alkohole sind:

10 Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol- 1,3, Hexandiol-1,6 und 2-Ethylhexandiol. Bevorzugt sind Ethylenglykol und Propylenglykol-1,2.

15 Die dreiwertigen, gesättigten, oxalkylierten Alkohole werden durch Oxalkylierung der entsprechenden dreiwertigen, gesättigten Alkohole hergestellt, wobei der Oxalkylierungsgrad 2 bis 6 betragen kann. Beispiele für dreiwertige, gesättigte Alkohole sind: Glycerin, Trimethylol- ethan und Trimethylolpropan. Bevorzugt ist Trimethylol- propan mit einem Oxalkylierungsgrad von etwa 4.

20 Der Oxalkylierungsgrad gibt die Anzahl der Mole 1,2-Alkylenoxid an, die an ein Mol Triol im Durchschnitt angelagert worden sind. Als 1,2-Alkylenoxide kommen Ethylen- oxid oder Propylenoxid oder deren Mischungen in Frage.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Acryloylgruppen enthaltenden Polyestern mit Säurezahlen von 1-50 mg KOH/g Substanz, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterialien

- (A) 1,0 Mol mindestens eines Dicarbonsäureanhydrids,
- (B) 0,02-0,08 Mol, mindestens eines gesättigten, zweiwertigen Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht \bar{M}_n von etwa 1000 bis 2000,
- (C) 0,48-0,42 Mol, mindestens eines zweiwertigen, gesättigten Alkohols,
- (D) 1,0 Mol mindestens eines dreiwertigen, gesättigten oxalkylierten Alkohols mit einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 und
- 10 (E) 1,0-2,0 Mol, vorzugsweise 1,3-2,0 Mol, Acrylsäure einsetzt und die Komponenten (A), (B) und (C) in einer ersten Stufe bei Temperaturen von 75°C bis 130°C in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel drei bis acht Stunden unter Stickstoff erhitzt, danach
- 15 in einer zweiten Stufe die Komponenten (D) und (E) nacheinander oder als Mischung zusetzt und das Gemisch bei Temperaturen von 75°C bis 130°C in Gegenwart eines sauren Katalysators und eines Inhibitors unter azeotropen Bedingungen so lange erhitzt, bis
- 20 sich kein Wasser mehr abscheidet und das verbleibende Lösungsmittel abdestilliert.

Es ist auch möglich, statt in der ersten Stufe die Komponenten (A), (B) und (C) umzusetzen und dann in einer weiteren Stufe (D) und (E) zuzusetzen und zu kondensieren,

die erste Stufe mit den Komponenten (A) und (B) und die zweite Stufe mit den Komponenten (C), (D) und (E) durchzuführen. Die Umsetzung (A), (B) und (C) in der ersten Stufe, gefolgt von (D) und (E) in der zweiten Stufe, ist bevorzugt.

5

Saure Katalysatoren, die die Veresterung beschleunigen, sind z.B. Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Naphtholinsulfonsäure. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Summe der Komponenten (A) bis (E), eingesetzt. Falls gewünscht, können auch mehrere Katalysatoren eingesetzt werden.

10

Die Säurezahlen der Polyester können 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20, mg KOH pro g Substanz betragen.

15

Um die erfindungsgemäßen Produkte vor unerwünschter vorzeitiger Polymerisation zu bewahren, empfiehlt es sich, bereits bei der Herstellung 0,01 - 0,3 Gew.-% eines oder mehrerer Polymerisationsinhibitoren oder Antioxidantien, bezogen auf Summe aus (A) bis (E), zuzusetzen. Geeignete Stabilisatoren sind z.B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band XIV/1, S. 433 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, beschrieben.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der Polyester als strahlenhärtbare Bindemittel in wässriger Emulsion.

25

Die Emulsionen können 10-70 Gew.-%, vorzugsweise 30-70

Gew.-%, der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte enthalten. Die Herstellung der Emulsionen kann durch Einrühren von Wasser z.B. durch einfaches Rühren oder mittels Dissolver erfolgen.

- 5 Zur Ausbildung einer feinteiligen Emulsion ist portionsweiser Wasserzusatz bei Temperaturen unter 30°C vorteilhaft. Bei optimaler Scherung werden Öl-in-Wasser-Emulsionen gebildet.

- 10 Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte können die zur Erzielung besonderer technischer Effekte notwendigen Komponenten wie Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Thixotropiermittel und Glättmittel, Abdeckmittel zur Ausschaltung der Luftinhibierung, Mattierungsmittel und Verlaufsmittel usw. in üblichen Mengen enthalten.

- 15 Die Emulsionen eignen sich hervorragend zur Verarbeitung auf den herkömmlichen mit Gießmaschinen ausgerüsteten Lackierstraßen. Weiter sind sie durch Walzen und Spritzen applizierbar. Bevorzugte Substrate sind Holz und holzähnliche Produkte, z.B. Furniere imitierende Folien.

- 20 Die Härtung erfolgt mit ionisierender, z.B. energiereicher Elektronenstrahlung bzw. in Gegenwart von Photoinitiatoren mit UV-Strahlung, vorteilhaft erst nach Wasserabgabe des Lackfilms. In der Regel erfolgt die Verfilmung durch Abgabe des Wassers in den bei Lacken üblichen
25 Schichtdicken (10-200 µm Trockenschichtdicke) bereits

in kurzer Zeit, ohne daß Wärme zugeführt werden muß. Falls gewünscht, kann die Filmbildung auch bei Temperaturen bis 100°C vorgenommen werden.

- Als Photoinitiatoren sind die für die Strahlungshärtung hinlänglich bekannten Verbindungen geeignet, wie beispielsweise Benzophenon sowie ganz allgemein aromatische Ketoverbindungen, Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone gemäß der DE-OS 1 949 010, Michlers Keton, Anthron, halogenierte Benzophenone. Ebenfalls wirksame Photoinitiatoren stellen Anthrachinon und zahlreiche seiner Derivate dar, beispielsweise 8-Methylanthrachinon, tert.-Butylanthrachinon und Anthrachinoncarbonsäureester, ebenso Oximester gemäß DE-OS 1 795 089. Weiter geeignet sind Phenylglyoxylsäureester gemäß DE-OS 2 825 955.
- Bevorzugte Photoinitiatoren sind Benzoin und seine Derivate, wie beispielsweise in den DE-OS 1 769 168, 1 769 853, 1 769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 919 678 und der DE-AS 1 694 143 beschrieben, ferner Benzilketale wie z.B. Benzildimethylketale und Hydroxyalkylphenone wie z.B. 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on.

Der Photoinitiator kann dem Umsetzungsprodukt vor dem Emulgieren oder, wenn ausreichende Wasserlöslichkeit besteht, der Emulsion zugesetzt werden.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht. Die Viskositätsmessungen wurden im Höppler-Kugelfallviskosimeter (DIN 53 015) bei 20°C durchgeführt.

In allen Beispielen wurde die Kondensation 70 %ig in Toluol in Gegenwart von 0,75 % p-Toluolsulfonsäure als Katalysator und 0,08 % p-Methoxyphenol + 0,08 % di-tert. Butylhydrochinon als Inhibitoren, stets bezogen auf Summe der Komponenten (A) bis (E), durchgeführt.

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 und 2 aufgeführten Ausgangskomponenten (A) bis (C) werden in Toluol unter N₂ 6 Stunden auf 110 bis 120°C erhitzt. Nach Zugabe der Komponenten (D) und (E) sowie Katalysator und Inhibitoren wird das Gemisch weiter bei 110 bis 130°C so lange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Abkühlen wird bei 50-90°C das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert.

Die Wasserfestigkeit der durch UV-Strahlen ausgehärteten Filme wurde geprüft, indem die Filme mit Wasser benetzt und nach einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden bei Raumtemperatur bewertet wurden. Die ausgehärteten Beschichtungen wurden auf ihre Chemikalienfestigkeit geprüft, indem sie mit einem Gemisch aus Wasser und Ethanol im Verhältnis 1:1 bzw. mit Ethylacetat oder mit Aceton benetzt und nach 8 Stunden bewertet wurden. Wasserfest und

chemikalienfest bedeuten keine sichtbare Veränderung des Films durch Fleckenbildung, Erweichen und Loslösen des Films von der Unterlage.

Tabelle 1

Ausgangsmaterialien (Mol)	erfindungsgemäße Beispiele					
	1	2	3	4	5	6
(A) Maleinsäureanhydrid	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-
Phthalsäureanhydrid	-	-	-	-	-	1,0
(B) Polyethylenglykol 1000	-	-	-	0,07	-	-
" 1500	0,02	0,03	0,05	-	-	0,03
" 2000	-	-	-	-	0,023	-
(C) Ethylenglykol	-	0,47	-	-	-	-
Propylenglykol-1,2	0,48	-	0,45	0,43	0,48	0,47
(D) Oxethyliertes Trimethylol- propan (Oxethylierungsgrad: 4)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
(E) Acrylsäure	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Eigenschaften des Polyesters:						
Säurezahl (mg KOH/g Substanz)	10	13	13	11	11	37
Viskosität (mPas)	9600	6800	5700	6200	6500	10100

5 Zur Herstellung der Emulsionen werden je 250 g der erfindungsgemäßen Polyester der Beispiele 1-6 mit je 5 g Photoinitiator, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, gemischt mit jeweils 110 g Wasser im Dissolver bei 8000 U/min. 2 Minuten geschert und anschließend

mit Wasser unter Rühren (1000 U/min) auf 50 % Festkörpergehalt eingestellt. Es entstehen Öl-in-Wasser-Emulsionen mit sehr guten Stabilität (über 6 Monate bei Raumtemperatur).

- 5 Ein Auftrag der vorstehenden Emulsionen mit Polyestern der Beispiele 1-6 von 70 g/m^2 auf eine Holzfläche härtet nach Abdunsten des Wassers (7 Minuten bei 50°C) unter IST-Strahler (Impuls-Strahler der Fa. Strahlentechnik Hildebrand, Werner und Pfleiderer, Leistung 80 Watt/cm, Strahlerab-
- 10 stand 20 cm) mit mindestens 8 m/min Verarbeitungsgeschwindigkeit zu einwandfrei wasser- und chemikalienfesten Lackfilmen (Dicke: $35 \mu\text{m}$) mit Pendelhärten (nach König, DIN 53 157) von 70 bis 100 sec.

- 15 Keine emulgierbaren Polyesterharze entstehen, wenn statt einer Fahrweise wie in den Patentansprüchen 2 und 3 beschrieben eine andere gewählt wird, wie folgende Vergleichsbeispiele 1 und 2 zeigen:

Vergleichsbeispiel 1

- 20 Beispiel 1 wird exakt wiederholt mit der Änderung, daß anstelle des Gemisches (A) bis (C) das Gemisch (A) bis (D) in einer ersten Stufe erhitzt wird. Der erhaltene Polyester hat folgende Kenndaten: Säurezahl: 16
Viskosität: 10500 mPas.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wird exakt wiederholt mit der Änderung, daß an-
stelle einer zweistufigen Fahrweise alle Komponenten (A)
bis (E) zusammen in Toluol bei 110-130°C erhitzt werden,
5 bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Der erhaltene Poly-
ester hat folgende Kennzahlen: Säurezahl 18; Viskosität:
10 125 mPas.

Sowohl das Polyesterharz von Vergleichsbeispiel 1 als auch
das von Vergleichsbeispiel 2 können ohne Zusatzmittel
10 nicht in Wasser emulgiert werden.

Erhöht man die Mengen Polyalkylenglykol über die bean-
spruchte obere Grenze, so läßt sich auch ein in einer
Einstufenfahrweise hergestellten Polyester in Wasser
emulgieren, wie Vergleichsbeispiel 3 zeigt. Allerdings
15 ist die Wasserfestigkeit eines aus diesem Polyester er-
haltenen, UV-gehärteten Films ungenügend.

Vergleichsbeispiel 3

1,0 mol Maleinsäureanhydrid, 0,1 mol Polyethylenglykol
(Molekulargewicht 1500), 0,4 mol Propylenglykol-1,2,
20 1,0 mol oxethyliertes Trimethylolpropan (Oxethylierungs-
grad 4) und 1,8 mol Acrylsäure werden 70 %ig in Toluol
gelöst und nach Zugabe von Katalysator und Inhibitoren
so lange bei 110-130°C erhitzt, bis sich kein Wasser mehr
abscheidet. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel bei

30-90°C unter Vakuum abdestilliert. Der erhaltene Polyester hat die Säurezahl 13 und kristallisiert nach einiger Zeit aus. Mit diesem Polyester kann man unter den Bedingungen, wie für die Beispiele 1-6 angegeben, eine 50 %ige stabile Emulsion herstellen.

Gemäß den Bedingungen der Beispiele 1-6 hergestellte und ausgehärtete Lackfilme sind jedoch nicht wasserfest. Nach 16 Stunden Benetzung mit Wasser haben sie sich vollständig von der Holzfläche gelöst.

10 Tabelle 2 zeigt Vergleichsprodukte, die jeweils statt eines erfindungsgemäßen Bausteins einen nicht erfindungsgemäßen, aber ähnlichen Baustein enthalten. Das Herstellverfahren ist erfindungsgemäß. Die Polyester der Vergleichsbeispiele unterscheiden sich durch folgende
15 Parameter von erfindungsgemäßen Polyestern.

Vergleichsbeispiele

- | | |
|---|---|
| 4 | Trimethylolpropan (TMP) anstelle von oxethyliertem TMP, |
| 5 | Oxalkyliertes Pentaerythrit anstelle von oxethyliertem TMP, |
| 6 | Polyethylenglykol, Molekulargewicht unterhalb 1000; |
| 7 | Polyethylenglykol, Molekulargewicht oberhalb 2000; |
| 8 | Fumarsäure anstelle eines Dicarbonsäureanhydrids. |

Tabelle 2

Ausgangsmaterialien (Mol)		Vergleichsbeispiele				
		4	5	6	7	8
A	Maleinsäureanhydrid	1,0	1,0	1,0	1,0	-
	Fumarsäure	-	-	-	-	1,0
B	Polyethylenglykol 1550	0,03	0,03	-	-	0,03
	" 600	-	-	0,08	-	-
	" 4000	-	-	-	0,012	-
(Zahlen = Molekulargewichte)						
C	Propylenglykol-1,2	0,47	0,47	0,42	0,48	0,47
D	Oxethyliertes Trimethylolpropan (Oxethylierungsgrad 4);	-	-	1,0	1,0	1,0
	oxalkyliertes Pentaerythrit (5 mol Propylenoxid und 10 mol Ethylenoxid pro mol Pentaerythrit)	-	1,0	-	-	-
	Trimethylolpropan	1,0	-	-	-	-
E	Acrylsäure	1,8	2,5	1,8	1,8	1,8
	Säurezahl		12	12	11	18
	Viskosität des Polyesters (mPa.s)	Gel	3000	6500	kristal.	2300

Der Polyester des Vergleichsbeispiels 4 ist geliert und daher nicht emulgierbar. Die Polyesterharze der Vergleichsbeispiele 5 bis 8 ergeben ohne Zusatzmittel keine Öl-in-Wasser-Emulsionen.

Patentansprüche

1. Acryloylgruppen enthaltende Polyester mit Säure-
zahlen SZ von 1-50 mg KOH/g Substanz aus cokonden-
sierten Einheiten von
- 5 (A) 1,0 Mol mindestens eines Dicarbonsäureanhydrids,
- (B) 0,02-0,08 Mol, mindestens eines gesättigten,
zweiwertigen Polyetheralkohols mit einem Mole-
kulargewicht \bar{M}_n von etwa 100 bis 2000,
- 10 (C) 0,48-0,42 Mol, mindestens eines zweiwertigen,
gesättigten Alkohols,
- (D) 1,0 Mol mindestens eines dreiwertigen, gesättig-
ten, oxalkylierten Alkohols mit einem Oxalkylie-
rungsgrad von 2 bis 6 und
- (E) 1,0-2,0 Mol Acrylsäure.
- 15 2. Verfahren zur Herstellung von Acryloylgruppen ent-
haltenden Polyestern mit Säurezahlen von 1-50 mg KOH/g
Substanz, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aus-
gangsmaterialien
- (A) 1,0 Mol mindestens eines Dicarbonsäureanhydrids,
- 20 (B) 0,02-0,08 Mol mindestens eines gesättigten,
zweiwertigen Polyetheralkohols mit einem Mole-

kulargewicht \bar{M}_n von etwa 1000 bis 2000,

(C) 0,48-0,42 Mol, mindestens eines zweiwertigen, gesättigten Alkohols,

(D) 1,0 Mol mindestens eines dreiwertigen, gesättigten, oxalkylierten Alkohols mit einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 und

(E) 1,0-2,0 Mol Acrylsäure

einsetzt und die Komponenten (A), (B) und (C) in einer ersten Stufe bei Temperaturen von 75°C bis 130°C in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel drei bis acht Stunden unter Stickstoff erhitzt, danach in einer zweiten Stufe die Komponenten (D) und (E) nacheinander oder als Mischung zusetzt und das Gemisch bei Temperaturen von 75°C bis 130°C in Gegenwart eines sauren Katalysators und eines Inhibitors unter azeotropen Bedingungen so lange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet und das verbleibende Lösungsmittel abdestilliert.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Stufe die Komponenten (A) und (B) und anschließend in der zweiten Stufe die Komponenten (C), (D) und (E) nacheinander oder als Mischung zusetzt.

4. Verwendung der Acryloylgruppen enthaltenden Polyester gemäß Anspruch 1 als strahlenhärtbares Bindemittel in wäßriger Emulsion.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0144703

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 3002

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	GB-A-2 025 996 (UCB) * Ansprüche 1-4,8,10-16 * ----	1-4	C 08 G 63/46 C 08 G 63/66 C 08 G 63/20
Y	FR-A-2 343 761 (KAO SOAP CO.) * Ansprüche 1-9 *	1-4	
A	DE-A-3 106 570 (TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY Co.) * Ansprüche 1-5 * -----	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 G C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-02-1985	Prüfer DECOCKER
<div><div><p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : mündliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div>			